

(19) RU (11) 2064970(13) C1

(51)

6 C 10 M 141/02/(C 10 M 141/02,  
129:40, 125:04,  
125:10)C 10 N 30:06

Комитет Российской Федерации  
по патентам и товарным знакам

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**  
к патенту Российской Федерации

1

(21) 5057105/04 (22) 29.07.92  
(46) 10.08.96 Бюл. № 22  
(75) Ильин А.П., Краснятов Ю.А.  
(73) Ильин Александр Петрович  
(56) 1. Авторское свидетельство СССР N  
836076, кл. C 10M141/02, 1981 г. 2. Теория  
смазочного действия и новые материалы,  
М. Наука, 1965, с.91-96.  
(54) СМАЗОЧНАЯ МЕТАЛЛОПЛАКИРУ-  
ЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ

2

(57) Металлоплакирующая смазочная компо-  
зиция содержит в проц.: маслорастворимые  
соединения железа (2) и/или железа (3) в  
пересчете на железо 0,05-0,60, маслонераст-  
воримые соединения железа (2) и/или  
железа (3) в пересчете на железо 0,01-0,35,  
ультрадисперсный порошок железа 0,005-  
0,30, базовое масло до 100. 1 табл.

LUBRICANTS based on oil and grease  
Metal, (Fe)

C1

2064970

RU

RU

2064970

C1

Предлагаемое изобретение относится к технологии получения смазочных материалов, в частности к антифрикционным смазочным композициям на основе масел, которые используются в узлах трения различных машин и механизмов.

Известна смазочная композиция, обладающая металлоплакирующими свойствами (1), которая для повышения износостойкости пар трения наряду с глицерином дополнительно содержит олеиновую кислоту (0,2 - 2 вес. %), коллоидную медь (1-20 вес. %), глицерин остальное.

Недостатком данной смазочной композиции является высокий коэффициент трения при переменных и знакопеременных нагрузках в парах трения, а также ее высокая окисляемость из-за растворимости и наличия ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Наиболее близкой по технической сущности к предложенной нами является смазочная композиция (2), в которой в качестве плакирующей присадки к верстеному маслу добавляют высокодисперсные частицы железа в виде органозоля в количестве 2,5 мас. %.

Недостатком этой металлоплакирующей композиции является отсутствие каталитического эффекта дожигания топлива, низкий эффект снижения содержания токсичных газов и дымности продуктов сгорания. Содержание СО составляет 2,7 мас. %, а  $\text{NO}_x$  - 5,3 мас. %. Коэффициент трения при переменных и знакопеременных нагрузках в парах трения составляет 0,28.

Основной технической задачей предложенного решения является снижение коэффициента трения при переменных и знакопеременных нагрузках в парах трения, а также снижение содержания токсичных газов и дымности выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Заявляемое решение позволяет в 2,5 - 3,0 раза снизить коэффициент трения. Предложенная нами смазочная металлоплакирующая композиция снижает содержание окиси углерода примерно в 3,5 раза, а окислов азота в 1,8 раза. При этом наблюдается тенденция к росту эффекта с увеличением пробега (времени работы) двигателей. Аналогичные результаты были получены на бензиновых двигателях автомобилей типа ВАЗ, Москвич, УАЗ, ЗИД и др. При эксплуатации автомобилей также снижается дымность, расход топлива и масла, повышается компрессия и мощность двигателей. Каталитический эффект сохраняется при очередной замене масла еще 15 - 20 тыс. км пробега.

Поставленная задача решается тем, что металлоплакирующая смазочная композиция, содержащая базовое масло и ультрадисперсный порошок (УДП) железа, согласно предложенного решения содержит маслорастворимые и нерастворимые соединения железа (II) и/или железа (III) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

маслорастворимые соединения железа (II) и/или железа (III) (в пересчете на железо)	0,005 - 0,60
маслонерастворимые соединения железа (II) и/или железа (III) (в пересчете на железо)	0,01 - 0,35
ультрадисперсный порошок железа	0,005 - 0,30
базовое масло	остальное.

За счет использования в качестве добавки маслорастворимых соединений железа (II) и/или железа (III), нерастворимых в масле соединений железа (II) и/или железа (III) с низким коэффициентом трения, частиц ультрадисперсного порошка железа в базовом (моторном) масле при работе двигателей внутреннего сгорания (ДВС) происходит смазывание стенок цилиндров, вынос масла и его сгорание вместе с топливом.

металлоплакирующий состав, обладающий свойством образовывать пленки на поверхности пар трения, при повышенных температурах переходит в смесь оксидов железа (II) и (III), которая способствует снижению количества оксидов углерода (II) и азота за счет ее каталитического действия. Причем каталитическое действие заявляемого металлоплакирующего смазочного состава проявляется как при сгорании топлива в объеме, так и при контакте топлива стенками камеры сгорания, днища поршня и коллектора. Каталитический слой оксидов железа толщиной в несколько микрон формируется и возобновляется при работе ДВС.

В качестве маслорастворимых соединений могут быть использованы различные классы соединений железа: соли монокарбоновых кислот, соли дикарбоновых кислот, комплексные соединения (например, дициклопентадиенилжелезо), карбаматы, тиокарбаматы и дитиокарбаматы, а также карбонилы. Все испытанные маслорастворимые соединения железа (II) и железа (III) позволяют решить заявленную техническую задачу: снизить коэффициент трения и уменьшить токсичность выхлопных газов. Себестоимость испытанного масла железа ниже по сравнению с другими выбранными соединениями.

В качестве нерастворимого соединения испытаны: сульфиды, оксалаты, тиоцианаты,

силициды железа (II) и железа (III) которые также позволяют решить заявляемую техническую задачу: снизить коэффициент трения и уменьшить токсичность. Выбранный в качестве примера магнетит является одним из наиболее дешевых продуктов химической промышленности и химического синтеза.

Пример конкретного выполнения. Композицию приготавливали на основе моторного масла М-10 (ГОСТ 8581-78). Испытания проводили на автомобильном ДВС ЯМЗ-740 и топливе Л-05 по ГОСТ 305-82. Контроль содержания оксидов углерода (II) и азота проводили с помощью газоаналитической системы "Бекман Индастриал". Измерение характеристик двигателя проводили через 60 часов его работы, что соответствовало пробегу примерно 500 км. Коэффициент трения измеряли на машине трения СМГ-1 в условиях трения скольжения (образцы - чугун АС-4, контртело - сталь Ст. 20). Нагрузка в узле трения в стационарном режиме составляла 90 МПа, скорость скольжения 3,05 м/с. В качестве маслорастворимого соединения железа использовали олеаты железа (II) и железа (III), нерастворимого соединения железа (II) и железа (III) с низким коэффициентом трения магнетит  $Fe_3O_4$ , ультрадисперсного порошка железа - порошок железа, полученный методом испарения - конденсации в среде аргона со среднесферическим размером частиц 0,1 мкм. Соотношение между магнетитом и железом определяли методом количественного рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ДРОН -3,0 по соотношению интенсивности рентгеновских рефлексов. Общее содержание железа определяли весовым методом (весовая форма  $Fe_2O_3$ ).

Для определения оптимального содержания компонентов в заявляемом смазочном составе был приготовлен 21 состав с различным соотношением химических форм железа при постоянном общем содержании железа 0,30 мас.%. Результаты испытаний этих составов приведены в таблице.

Для определения оптимального содержания маслорастворимого олеата железа (см. табл.) в смазочной композиции были испытаны составы с концентрацией от 0,002 - 1,00 мас.%. (опыты 1 - 7). Из данных таблицы следует, что при содержании маслорастворимого олеата железа от 0,005 до 0,60 мас.%. (по железу) содержание CO и  $NO_x$  в выхлопе минимально и составляет 1,1 - 0,8 мас.%. и 3,6 - 3,1 мас.%, соответственно. При концентрации менее 0,005 % содержание токсичных примесей в выхлопе возрастает, т.к. снижается содержание железа и его каталитическое действие. При концентрации более 0,60 мас.%. ухудшаются триботехнические характеристики - возрастает коэффициент трения из-за избытка материала в плакирующем слое.

Для определения оптимального содержания нерастворимой в масле составляющей были испытаны составы с концентрацией от 0,003 - 0,60 мас.%. (опыты 8 - 14). Минимальному содержанию CO и  $NO_x$  в выхлопе соответствует 0,010 - 0,35 мас.%. нерастворимой в масле составляющей при оптимальном содержании остальных компонентов. При уменьшении концентрации магнетита менее 0,010 мас.%. (по железу) недостаточен каталитический эффект для дожигания топлива. При повышении концентрации магнетита более 0,35 мас.%. эффект дожигания и снижения токсичности не увеличивается. Внесение дополнительно магнетита в смазочную композицию не целесообразно, т.к. происходит резкое удорожание композиции.

Для определения оптимального содержания УДП железа в смазочной композиции были испытаны составы с концентрацией железа 0,001 - 0,50 мас.%. (опыты 15 - 21). Минимальному содержанию CO и  $NO_x$  в выхлопе соответствует содержание железа 0,005 - 0,30 мас.%. При снижении концентрации менее 0,005 мас.%. каталитический эффект не достаточен, а при концентрации более 0,30 мас.%. ухудшаются триботехнические характеристики смазочного состава - увеличивается коэффициент трения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Смазочная металлоплакирующая композиция, содержащая базовое масло и ультрадисперсный порошок железа, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит маслорастворимые и маслонерастворимые соединения железа (II) и/или железа (III) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Маслорастворимые соединения железа (II) и/или железа (III) в пересчете на железо	0,005 - 0,60
Маслонерастворимые соединения железа (II) и/или железа (III) в пересчете на железо	0,01 - 0,35

7  
Ультрадисперсный порошок  
железа

2064970  
0,005 - 0,30

Базовое масло

8

До 100

г/п	Количество окисла железа в рас- чете на Fe, мас.%	Магне- тита в расчете на Fe, мас.%	Ультра- диспер- сного железа, мас.%	Содер- жание СО, мас.%	Содер- жание NO, мас.%	Кoeffи- циент трения	Объект после- дований
1.	0,002	0,20	0,10	2,8	5,7	0,16	
2.	0,003	0,20	0,10	2,6	5,3	0,14	
3.	0,005	0,20	0,10	1,1	3,6	0,12	Заявляемая композиция
4.	0,50	0,20	0,10	0,9	3,3	0,11	
5.	0,60	0,20	0,10	0,8	3,1	0,11	
6.	0,80	0,20	0,10	0,8	3,1	0,14	
7.	1,00	0,20	0,10	0,8	3,1	0,14	
8.	0,10	0,003	0,10	2,6	5,3	0,15	
9.	0,10	0,005	0,10	2,2	5,0	0,15	
10.	0,10	0,010	0,10	1,2	3,7	0,12	Заявляемая композиция
11.	0,10	0,20	0,10	1,1	3,0	0,11	
12.	0,10	0,35	0,10	1,1	3,0	0,09	
13.	0,10	0,45	0,10	1,1	2,9	0,09	
14.	0,10	0,60	0,10	1,0	2,9	0,09	
15.	0,10	0,20	0,001	2,6	5,3	0,16	
16.	0,10	0,20	0,003	2,4	5,2	0,14	
17.	0,10	0,20	0,005	1,1	3,6	0,12	Заявляемая композиция
18.	0,10	0,20	0,10	1,0	3,5	0,12	
19.	0,10	0,20	0,30	0,9	3,1	0,12	
20.	0,10	0,20	0,40	0,9	3,1	0,14	
21.	0,10	0,20	0,50	0,9	3,1	0,15	
22.	-	-	2,5	2,7	5,3	0,28	Прототип

Заказ 17п

Подписное

ВНИИПИ, Рег. ЛР № 040720  
113834, ГСП, Москва, Раушская наб., 4/5

121873, Москва, Бережковская наб., 24 стр. 2.  
Производственное предприятие «Патент»

[seal]

(19) RU (11) 2,064,970 (13) C1

(51) 6 C 10 M 141/02/(C 10 M 141/02,  
129:40, 125:04, 125:10) C 10 N 30:06

Committee of the Russian Federation  
on Patents and Trademarks

(12) DESCRIPTION OF INVENTION  
for Patent of the Russian Federation

(21) 5057105/04 (22) 29.07.92

(46) 10.08.96 Bulletin No. 22

(75) Il'in, A.P., Krasnyatov, Yu. A.

(73) Il'in, Aleksandr Petrovich

(56) 1. Inventor's Certificate, USSR, No. 836076, cl. C 10 M 141/02, 1981.

2. Teoriya smazochnogo deystviya i novyye materialy [Theory of Lubricant Effect  
and New Materials], Moscow, Nauka, 1965, pp. 91-96.

(54) METAL-COATING LUBRICANT COMPOSITION

(57) A metal-coating lubricant composition contains, %: oil-soluble iron(II) and/or  
iron(III) compounds, with reference to iron, 0.05-0.60; oil-insoluble iron(II) and/or  
iron(III) compounds, with reference to iron, 0.01-0.35; ultradispersed iron powder,  
0.005-0.30; [and] basic oil up to 100. 1 table.

The proposed invention relates to the production of lubricant materials, in particular, oil-based antifriction lubricant compositions that are used in components subjected to friction in various machines and mechanisms.

A lubricant composition is known that has metal-coating properties (1), which, in order to increase the wear resistance of the friction pair, in addition to glycerin, contains oleic acid (0.2 - 2% by weight), colloidal copper (1 to 20% by weight), and the remainder glycerin.

The problem with this lubricant is its high coefficient of friction under variable and reversed loads in friction pairs and its high oxidizability, due to the solubility and presence of  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

Most similar in technical essence to our proposal is a lubricant composition (2), in which highly dispersed iron particles in the form of an organosol in an amount of 2.5% by mass are added as a coating additive to spindle oil.

The problem with this metal-coating composition is the absence of a catalytic effect for the complete combustion of fuel, little effect in reducing toxic gases, and smoke in the combustion products. The CO content is 2.7% by mass and  $\text{NO}_x$  is 5.3% by mass. The coefficient of friction under variable and reversed loads in friction pairs is 0.28.

The main technical task of the present invention is to reduce the coefficient of friction under variable and reversed loads in friction pairs and to reduce the content of toxic gases and gas in exhaust gases of internal combustion engines. The proposed solution makes it possible to reduce the coefficient of friction by a factor of 2.5 to 3.0. Our proposed metal-coating lubricant composition reduces

the carbon monoxide content by a factor of about 3.5 and nitrogen oxides by 1.8 times. Moreover, this effect tends to increase with the running time (operating time) of the engine. Similar results were obtained in gasoline engines in VAZ, Moskvich, UAZ, ZID, and other cars. Smoke is reduced, fuel and oil consumption is down, and engine compression and power are increased. The catalytic effect is retained when the oil is changed every 15 to 20 thousand kilometers.

This object is achieved in accordance with this invention in that a metal-coating lubricant composition containing a basic oil and an ultradispersed powder (UDP) of iron also contains oil-soluble and oil-insoluble iron(II) and/or iron(III) compounds, with the following ratio of components, in % by mass:

Oil-soluble iron(II) and/or iron(III) compounds (with reference to iron)	0.005-0.60
Oil-insoluble iron(II) and/or iron(III) compounds (with reference to iron)	0.01-0.35
Ultradispersed iron powder	0.005-0.30
Basic oil	remainder

By using an additive of low-friction oil-soluble iron(II) and/or iron(III) compounds, oil-insoluble iron(II) and/or iron(III) compounds, ultradispersed iron powder, and ultradispersed particles of iron powder in basic (motor) oil, during



the operation of internal combustion engines (ICE), the cylinder walls are lubricated and the oil is removed and burned along with the fuel.

At elevated temperatures, the metal-coating lubricant with the ability to form films on the surface of friction pairs passes over into a mixture of iron(II) and iron(III) oxides, which helps reduce the quantity of carbon monoxide and nitrogen oxides by its catalytic effect. The catalytic effect of the present metal-coating lubricant occurs both during the combustion of fuel in a volume and during contact of the fuel with the combustion chamber walls, the piston head, and the manifold. A catalytic layer of iron oxides several microns thick is formed and is renewed during operation of the ICE.

Various classes of iron compounds may be used as the oil-soluble compounds: salts of monocarboxylic acids, salts of dicarboxylic acids, complex compounds (such as dicyclopentadienyl iron), carbamates, thiocarbamates, and dithiocarbamates, as well as carbonyls. All the oil-soluble iron(II) and iron(III) compounds tested make it possible to solve the technological task at hand: reducing the coefficient of friction and reducing the toxicity of exhaust gases. The manufacturing cost of the iron oleate tested is lower than that of the other selected compounds.

The following insoluble compounds were tested: oxalates, thiocyanates, iron(II) and iron(III) silicides, which can also help solve the task at hand: reducing the coefficient of friction and the toxicity. Magnetite, which was chosen as an example, is one of the cheapest products of the chemical industry and of chemical synthesis.

Concrete example. The composition was prepared using M-10 motor oil (GOST 8581-78). The tests were conducted using a YaMZ-740 automobile engine and L-05 fuel in accordance with State Standard GOST 305-82. The content of carbon monoxide and nitrogen oxides was checked using a Beckman Industrial gas analyzer system. The engine characteristics were measured after 60 hours of operation, which corresponds to about 500 km of operation. The coefficient of friction was measured with an SMG-1 friction machine under conditions of sliding friction (sample - AS-4 cast iron, counterface St. 20 steel). The load in the friction unit under steady-state operating conditions was 90 MPa and the sliding rate was 3.05 m/s. The oil-soluble iron compounds used were iron(II) and iron(III) oleates, the low-friction insoluble iron(II) and iron(III) compound was  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , the ultradispersed iron powder was iron powder obtained by vaporization/condensation in an argon medium, with a mean surface particle dimension of 0.1  $\mu\text{m}$ . The ratio of magnetite to iron was determined by quantitative X-ray phase analysis using a DRON-3.0 diffractometer, based on the intensity of the X-ray reflections. The total iron content was determined by the gravimetric method (weighed form,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

To determine the optimum content of the components in the present lubricant, 21 compositions were prepared with various ratios of the chemical forms of iron, with a constant total iron amount of 0.30% by mass. The results of these tests are presented in the table.

To determine the optimum content of oil-soluble iron oleate (see table), compositions were tested with concentrations of 0.002 to 1.00% by mass in the

lubricant (experiments 1 through 7). The data in the table show that with oil-soluble iron oleate contents of 0.005 to 0.60% by mass (with reference to iron), the CO and NO<sub>x</sub> content in the exhaust is minimal and amount to 1.1 to 0.8% by mass and 3.6 to 3.1% by mass, respectively. At concentrations less than 0.005%, the content of toxic impurities in the exhaust increases, since the iron content and its catalytic effect decrease. At concentrations greater than 0.60% by mass, the friction characteristics worsen: the coefficient of friction increases due to the excess material in the coating layer.

To determine the optimum content of the oil-insoluble component in the oil, compositions were tested with concentrations of 0.003 to 0.60% by mass (experiments 8 through 14). The minimal CO and NO<sub>x</sub> contents in the exhaust correspond to 0.010 to 0.35% by mass of oil-insoluble component, at the optimum contents of the remaining components. When the magnetite concentration is reduced to below 0.010% by mass (with reference to iron), the catalytic effect is insufficient for complete fuel combustion. When the magnetite concentration is increased above 0.35% by mass, there is no longer any increase in fuel combustion or reduction in toxicity. No additional magnetite should be added to the lubricant composition, since this quickly makes the composition more expensive.

To determine the optimum content of iron UDP in the lubricant composition, compositions were tested with iron concentrations of 0.001 to 0.50% by mass (experiments 15-21). The minimum CO and NO<sub>x</sub> contents correspond to iron contents of 0.005 to 0.30% by mass. When the concentration is reduced below

0.005% by mass, no catalytic effect is achieved. When the concentration is raised above 0.30% by mass, the friction characteristics of the lubricant are adversely affected: the coefficient of friction increases.

#### FORMULA OF THE INVENTION [CLAIM]

A metal-coating lubricant composition containing a basic oil and an ultradispersed iron powder, wherein it also contains oil-soluble and oil-insoluble iron(II) and iron(III) compounds with the following ratio of components:

Oil-soluble iron(II) and/or iron(III) compounds (with reference to iron)	0.005-0.60
Oil-insoluble iron(II) and/or iron(III) compounds (with reference to iron)	0.01-0.35
Ultradispersed iron powder	0.005-0.30
Basic oil	up to 100

Table

No.	Quantity			CO content, % by mass	NO <sub>x</sub> content, % by mass	Coefficient of friction	Object of investigation
	Iron oleate, with reference to Fe, % by mass	Magnetite, with reference to Fe, % by mass	Ultradispersed iron, % by mass				
1	0.002	0.20	0.10	2.8	5.7	0.16	Composition made in accordance with this invention
2	0.003	0.20	0.10	2.6	5.3	0.14	
3	0.005	0.20	0.10	1.1	3.6	0.12	
4	0.50	0.20	0.10	0.9	3.3	0.11	
5	0.60	0.20	0.10	0.8	3.1	0.11	Composition made in accordance with this invention
6	0.80	0.20	0.10	0.8	3.1	0.14	
7	1.00	0.20	0.10	0.8	3.1	0.14	
8	0.10	0.003	0.10	2.6	5.3	0.15	
9	0.10	0.005	0.10	2.2	5.0	0.15	
10	0.10	0.010	0.10	1.2	3.7	0.12	
11	0.10	0.20	0.10	1.1	3.0	0.11	
12	0.10	0.35	0.10	1.1	3.0	0.09	Composition made in accordance with this invention
13	0.10	0.45	0.10	1.1	2.9	0.09	
14	0.10	0.60	0.10	1.0	2.9	0.09	
15	0.10	0.20	0.001	2.6	5.3	0.16	
16	0.10	0.20	0.003	2.4	5.2	0.14	
17	0.10	0.20	0.005	1.1	3.6	0.12	
18	0.10	0.20	0.10	1.0	3.5	0.12	Composition made in accordance with this invention
19	0.10	0.20	0.30	0.9	3.1	0.12	
20	0.10	0.20	0.40	0.9	3.1	0.14	
21	0.10	0.20	0.50	0.9	3.1	0.15	
22	--	--	2.5	2.7	5.3	0.28	Prototype

[Printing information is given at the bottom of the page]